

W0068-01

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **JAPANESE** **BACK**

2 / 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-013179

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C25B 13/08

H01M 8/02

(21)Application number : 06-150876

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 01.07.1994

(72)Inventor : KATO HIROSHI
TORIKAI EIICHI**(54) SEAL AND REINFORCING FILM MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an electrochemical film material for sealing and reinforcing a fluorine base ion exchange membrane by forming a thin film of a fluorine base high molecular solid electrolyte on one side of an oriented and porous sheet of polytetrafluoroethylene.

CONSTITUTION: By a seal and reinforcing film material for an electrochemical device formed of an oriented and porous sheet of polytetrafluoroethylene and a thin film of a fluorine base high molecular solid electrolyte formed on one side thereof, the fluorine high molecular solid electrolyte is effectively sealed and reinforced. The film material has further the masking effect on plating, and is inert to a gasket material or the like, and is firmly jointed to an ion exchange membrane to thermally and mechanically reinforce it. The thin film is formed in the thickness direction of the porous part of the sheet by one part of the film and is formed on the sheet by the other part thereof, or may be formed continuously or in dots, in lines or the like on the surface of the sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-13179

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 13/08	3 0 3			
H 0 1 M 8/02		S 9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-150876

(22) 出願日 平成6年(1994)7月1日

(71) 出願人 000107387

ジャパングアテックス株式会社
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72) 発明者 加藤 博

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ
パングアテックス株式会社内

(72) 発明者 鳥養 栄一

大阪府八尾市東久宝寺3丁目9番20号

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 電気化学装置用シール兼補強膜材

(57) 【要約】

【目的】 マスキング効果を有し、ガスケット材やイオン交換膜材及び電極材に対して不活性であり、シール効果を有し、イオン交換膜に対する熱的、機械的補強効果を有し、イオン交換膜に対し強固に接合し得る膜材を提供すること。

【構成】 フッ素系高分子固体電解質を使用した電気化学装置の該フッ素系高分子固体電解質をシールし且つ補強するための材料であって、該材料が延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンのシート及び該シートの片面に形成されたフッ素系高分子固体電解質の薄膜から形成されていることを特徴とする電気化学装置用シール兼補強膜材。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素系高分子固体電解質を使用した電気化学装置の該フッ素系高分子固体電解質をシールし且つ補強するための材料であって、該材料が延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンのシート及び該シートの片面に形成されたフッ素系高分子固体電解質の薄膜から形成されていることを特徴とする電気化学装置用シール兼補強膜材。

【請求項 2】 前記フッ素系高分子固体電解質の薄膜が、一部は前記多孔質ポリテトラフルオロエチレンのシートの多孔部の厚さ方向の一部に形成され、他部は該シートの上に形成されている請求項 1 記載の電気化学装置用シール兼補強膜材。

【請求項 3】 前記フッ素系高分子固体電解質の薄膜が、前記延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンのシートの全面にわたって連続して形成されている請求項 1 又は 2 記載の電気化学装置用シール兼補強膜材。

【請求項 4】 前記フッ素系高分子固体電解質の薄膜が、前記延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンのシートの全面にわたって点状又は線状に形成されている請求項 1 又は 2 記載の電気化学装置用シール兼補強膜材。

【請求項 5】 化学メッキにおけるマスキング材として用いられる請求項 1 記載の電気化学装置用シール兼補強膜材。

【請求項 6】 フッ素系高分子固体電解質の膜面の所要部分に、請求項 1 記載の電気化学装置用シール兼補強膜材が、フッ素系高分子固体電解質の薄層が形成された面を対向させて接合されている電気化学装置用フッ素系高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気化学装置用シール兼補強膜材に係わり、より特定的には、フッ素系高分子固体電解質を使用した電気化学装置、例えば、高分子電解質型水電解装置、高分子電解質型燃料電池、高分子電解質型オゾン発生装置、高分子電解質型脱酸素装置、又は高分子電解質型水素発生装置、加湿又は除湿装置等、に使用されるフッ素系イオン交換膜をシール及び補強するための材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素系高分子電解質（フッ素系イオン交換膜）を使用した電気化学装置は、電極の形成方法によりいくつかの方式が提案、実施されている。すなわち①フッ素系高分子電解質膜に電極材料を物理メッキする方法（蒸着、スパッタリング等）。

【0003】 ②フッ素系高分子電解質膜に電極材料又はその前駆物質を吸着、還元析出させ更にメッキをかけるような化学メッキ法。

③ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や高分子電解質をバインダーとして触媒物質をフッ素系高分子電解

質膜上にホットプレスして電極を形成する方法。

【0004】 ④PTFEディスパージョンと触媒物質、或いはフッ素系高分子電解質溶液と触媒物質あるいはその前駆物質とを混合したペースト状或いはインク状液をフッ素系高分子電解質膜上に塗布、乾燥（加熱）して形成する方法。

⑤集電体上に触媒層を形成しそれをフッ素系高分子電解質膜に押し付けて使用する方法。

【0005】 ⑥PTFEと触媒物質とからシート状の電極を形成し、これをフッ素系高分子電解質膜に押し当てて、或いはホットプレス、またはフッ素系高分子電解質溶液を塗布し、これを接着剤としてホットプレスし接合する方法。

以上の方法が提案されているが、この何れにも有効に使用し得るフッ素系イオン交換膜をシール及び補強するための材料を提供することが本発明の目的である。

【0006】 電気化学装置は何れもイオン交換膜を直接ガスケットで挟み込み、そのイオン交換膜の両面に上記電極を配置し、その外側に集電体ないし給電体が配置される。また上記①、②の物理メッキ法や化学メッキ法に於いてはイオン交換膜のガスケットに接する部分に電極材料が付かない様にマスキングをしたり、特に化学メッキ法においては、ガスケットで挟み込み電極部分のみメッキがかかるようにする必要がある。これは電気化学装置に於いて電極部で発生しない反応する酸素-水素等の反応物質によりガスケット材が侵されないようにすると同時にこれらの漏洩をなくすためでもある。

【0007】 このこととは別に、イオン交換膜自体が一般にスルホン酸基の様な強酸性のものであり金属等と直接接する事による腐食の問題が発生することもある。また、強度の弱いイオン交換膜では、ガスケットの挟み込みによる機械的な破損や電気化学装置の局所的発熱による破損が生じ易いという問題点があった。特開平 5-174845 号公報には、上記の如き問題を解決するために、イオン交換膜の補強材として樹脂膜を用いることが開示されている。しかし、この補強材は充実質の樹脂材料を単独で使用するものであって、イオン交換膜との強固な接合が得られないという問題がある。図 3 に、特開平 5-174845 号公報に開示された高分子電解質型燃料電池の構造を示す。図 3 中、101 はイオン交換膜、102 は樹脂膜、103 はガスケット、104 はガス拡散電極、105 は集電体、106 は外部端子付集電体、107 はガス出口、108 は支持体、109 は外部端子付集電体用ガスケット、110 は端板、111 は締結器である。

【0008】 また、特公平 5-75835 号公報は本発明と同様の構造を持つ膜材を開示しているが、用途が異なる。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記課題を解決するために、フッ素系高分子固体電解質を使用

した電気化学装置の該フッ素系高分子固体電解質をシールし且つ補強するための材料であって、該材料が延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンのシート及び該シートの片面に形成されたフッ素系高分子固体電解質の薄膜から形成されていることを特徴とする電気化学装置用シール兼補強膜材が提供される。

【0010】これにより、メッキ等におけるマスキング効果を有し（すなわちメッキしたくない部分にはメッキが付かず）しかも、ガスケット材やイオン交換膜材及び電極材に対して不活性であり、しかもシール効果を有し、またイオン交換膜に対する熱的、機械的補強効果を有し、イオン交換膜に対し強固に接合し得る膜材が提供される。

【0011】本発明のシール兼補強膜材が適用される電気化学装置のフッ素系高分子固体電解質は、耐蝕性、耐熱性を向上させる目的でイオン交換膜の構造の一部にフッ素原子を有するようにした高分子電解質である。本発明でシール兼補強膜材に用いる延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（EPTFE）シートは、数多くの微小結節とそれらの微小結節から延出して微小結節相互を三次元的に連結する微細繊維とからなる構造を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の多孔質シートであり、例えば、「ゴアテックスジョイントシーラント」として知られるようにそのシール面への馴染みの良さ及びシール性については充分に実績のあるものである。即ち、EPTFEは上記多孔質構造と関連してシール面との馴染みがよく、かつ多孔質でありながらPTFEが撥水撥油性を有するのでシール性も高い。また熱的に安定で機械的強度も有するので熱的、機械的に補強効果を有する。しかも、100%PTFEでできているので、化学的に不活性な物質であり、従って、ガスケットやイオン交換膜及び電極材に対しても不活性であり、さらにメッキ等を行うことも困難でありマスキング性を有する。

【0012】このようなEPTFEシートを、フッ素系高分子固体電解質をシールし且つ補強するシール材として用いるために、本発明では、さらに、EPTFEシートの片面にフッ素系高分子固体電解質の薄膜（フッ素系イオン交換膜）を形成する。また、EPTFEシートは、その片面にフッ素系高分子固体電解質の薄膜を形成する上でも、多孔質であるので、フッ素系高分子固体電解質がEPTFEシートの空孔の一部に食い込んでアンカー効果を得ることができる利点がある。

【0013】EPTFEシートの物性としては、膜厚が5 μm 以上が好ましく、10～500 μm がより好ましい。膜厚が5 μm 以下ではシール効果、補強効果が乏しくなる。EPTFEシートの空孔率は20～95%が好ましく、50～85%がより好ましい。空孔率が20%以下ではアンカー効果が充分に発揮されず、フッ素系高分子固体電解質との接着力が充分でない。95%を越え

ると、フッ素系高分子固体電解質の溶剤溶液をEPTFEの片面に塗布するとき反対の面まで浸透することが生じやすく、好ましくない。またシール性の面でも好ましくない。

【0014】EPTFEシートの孔径は0.03～3 μm が好ましく、0.1～1 μm がより好ましい。0.03 μm 未満では上記空孔率が20%未満の場合と同様の傾向があり、3 μm を越えると、上記空孔率が95%超の場合と同様の傾向がある。シール兼補強膜材に用いるフッ素系高分子固体電解質（イオン交換膜）は、基本的には、シール及び補強をされるフッ素系高分子固体電解質と同じ材質のものをを用いるのがよい。従って、イオン交換樹脂の構造の一部にフッ素原子を有するものであり、イオン交換基が少なくとも1個のフッ素原子を結合している炭素原子を有しているものである。パーフルオロスルホン酸樹脂、パーフルオロカルボン酸樹脂等は好適に使用できる。

【0015】EPTFEシート上に形成するフッ素系高分子固体電解質の厚さは100 μm 程度以下であれば薄いほど好適であり、特に10 μm 以下とすることが好ましい。また、フッ素系高分子固体電解質はEPTFEシートの多孔部の厚さ方向の一部、特に表面部の前記三次元構造にコーティングされていることが必要である。これにより、EPTFEに強固に結合した本発明の膜材を得ることが出来る。

【0016】EPTFEシート上に形成するフッ素系高分子固体電解質の薄膜は、その全面に亘って、連結して形成してもよく、また点状、線状（格子状等を含む）に形成してもよい。本発明のシール兼補強膜材を製造するには、EPTFEシートの片面に高分子電解質の薄膜を添えてホットプレスにより接合してもよいが、充分な接合強度を得るには、かなりの圧力と温度を必要とし、このため高分子電解質の極性基（例えば、スルホン酸基、カルボン酸基など）が分解して変質してしまうことがあり適当でない。従って、好ましくはEPTFEシートの片面にフッ素樹脂系高分子電解質の溶液を塗布乾燥、加熱することにより薄膜を形成するのがよい。この場合、フッ素系高分子電解質が一般に溶剤溶液、特にアルコール溶液であることが多く、EPTFEシートの塗布面と反対の面まで浸透することがある。このような状態は本発明の目的には好ましくない。この場合、浸透をさけるためには、溶液の粘度を上げる（例えば、溶液濃度を高くする）か、または溶剤に水などの表面張力の大きい溶剤を混ぜて、EPTFEシートの細孔内に浸透しすぎないようにする。

【0017】また、EPTFEシートは上記の如く、多孔質であることにより優れた特性を示しかつ多孔質であっても充分なシール性、マスキング性などを示すが、多孔質であることが不都合である場合には、上記の如くして製造したシール兼補強膜材を、さらにプレス、ロール

などにより加圧して、さらに好ましくは加熱下に加圧することにより、表面充実の PTFE 層とすることも可能である。また、EPTFE シートの多孔質部にシリコンゴム、フッ素ゴムなどの液状ゴムを含浸した後硬化することにより、弾性多孔質層または弾性充実層としても良く、またエポキシやポリイミドなどの樹脂を含浸してもよい。また本発明の膜材を介して他の膜材を接着することも可能となる。この場合、EPTFE シートの片面に予め他の膜材を接着した後、(例えば、FEP、PFA ポリエチレン、ポリプロピレンのフィルムなどを熱融着したり、ポリイミドフィルムを接着剤で接着する)、前述のように高分子電解質の溶液を塗布してもよく、逆に高分子電解質の溶液を塗布した EPTFE に接着してもよい。勿論イオン交換膜(高分子電解質)に本発明の膜材を接合した後他の膜材を接着することも可能である。

【0018】このようにして得られた本発明の電気化学装置用シール兼補強膜材は、130℃、3kg/cm² ~ 50kg/cm² 程度のホットプレスにより容易にフッ素系イオン交換膜に強固に接合し得る不活性で高強度な膜材となり、しかもシール効果を有する補強材として最適なものとなり、フッ素系イオン交換膜を使用した電気化学装置に対してコストの低減、高信頼性、長寿命化をもたらすものである。

【0019】

【実施例】

実施例 1

膜厚 50 μm、孔径 0.3 μm、空孔率 75%、引張り強度 0.7 kg/cm の EPTFE フィルム(商品名:ゴアテックス)の片面に、フッ素系イオン交換樹脂(C₂F₄ と CF₂=CFO(CF₂)₂SO₂F の共重合体を加水分解して得られたもの)の 5% 溶液(アルコールと水の 1:1 の混合溶媒使用)を、乾燥後のイオン交換樹脂分が 0.3 mg/cm² となるように塗布、加熱、乾燥して本発明の膜材を得た。

【0020】この膜材とフッ素系イオン交換樹脂膜(商品名:ナフィオン 117、デュポン社製)とを、膜材のイオン交換樹脂塗布面がイオン交換樹脂膜に当たるようにして配置し、130℃、5 分間、面圧 3 kg/cm² でヒートプレスすることにより接着した。この膜を、水に浸漬したところ EPTFE 面を内側にして激しくカーリングしたが、これを無理に平面状にしても EPTFE が剥離するようなことはなく、十分な接着力を有していた。また EPTFE 面では水がはじかれて水玉状となり EPTFE 特有の性状を有していた。

【0021】比較例 1

実施例 1 で用いたゴアテックス膜の代わりに、多孔質化されていない PTFE の充実質のフィルム(膜厚 50 μm)を準備し、他は実施例 1 と同様にして比較の為の膜材を得た。この膜材を実施例 1 と同様にしてフッ素系イオン交換樹脂膜に接着した。

【0022】この膜を、水に浸漬したところ、PTFE 面を内側にして激しくカーリングし、これを無理に平面状にすると剥離してしまった。

【0023】実施例 2

実施例 1 で得たものと同じ本発明の膜材より、内径 60 mm、外径 120 mm のリング状の膜材を 2 枚切り出し、これをやはり直径 120 mm の円形のフッ素系イオン交換樹脂膜(ナフィオン 117)を挟むようにして合わせて、実施例 1 と同様にして接着した。

【0024】この膜に、特開昭 57-134586 号公報に記載されている方法により化学メッキを施した。即ち、この膜を塩酸で処理して完全に H⁺ 型にした後、白金アンミン錯体を吸着させ、これを水素化ほう素ナトリウムで還元することにより白金を析出させ、更にこれを析出核として白金を成長させたところ、イオン交換樹脂膜の露出していた内部の直径 60 mm の部分には白金がきれいにメッキされていたが、周囲の EPTFE の部分には全くメッキされずもとの EPTFE のままであった。

【0025】こうして得られた白金メッキイオン交換膜を固体電解質として、図 1 のように直径 65 mm の白金メッキチタン製給電体を有する水電解槽を組み立てて、純水を両極に供給しながら水電解を行ったところ、40 A/dm² の電流密度で、2 V の電圧で安定に運転可能であった。この例では、本発明の膜が過酷なメッキ工程あるいは水電解に曝されても十分耐えられるフッ素系イオン交換樹脂膜への接着力及び化学安定性を有し、しかもメッキに対して不活性であり、絶縁性を保持し得ること、及び締め付けに耐えるための補強効果及び、ガスシール効果、液シール効果も有することが明らかになった。

【0026】実施例 3

白金触媒 2.5 wt% 担持カーボンブラック 70 wt%、PTFE 30 wt% から成り、上記カーボンブラックを含有した数多くのポリテトラフルオロエチレン樹脂による微小結節とそれらの各微小結節から延出して微小結節相互を三次元的に連結する導電性物質を含まない数多のポリテトラフルオロエチレン樹脂微細繊維とから成る構造を持つガス拡散電極を特公昭 63-19979 号公報に従って用意した。

【0027】このガス拡散電極の片面からフッ素系イオン交換樹脂溶液を塗布含浸し、加熱乾燥することにより、固体電解質であるフッ素系イオン交換樹脂を膜中に含有させ三次元反応帯を形成させた後、更にフッ素系イオン交換樹脂溶液を表面に塗布して表面に 100 μm の厚さの皮膜を形成させて電極/電解質一体膜を用意し、この膜から直径 120 mm φ(膜 A)および 65 mm φ(膜 B)の円形のシートを切り出した。これとは別に EPTFE フィルムの膜厚を 150 μm とした他は実施例 1 と同様にして本発明の膜材を用意し、この膜材から内径 60 mm 外径 120 mm のリング状の膜材(膜材 C)を切り出した。次に膜 A、膜材 C、膜 B の順に、膜 A と膜材 C の

イオン交換樹脂面が合うように、同心円状に配置し、130℃のヒートプレスによりこれらを接合した。この時膜材Bと膜材Cの重なり部分は、両材料が押しつぶされて平坦化していた。

【0028】こうして得られた接合体に、図2の様にフランジ及び集電体を配置し、加湿した水素及び空気をそれぞれの面に供給して、固体高分子電解質タイプの燃料電池として作動させたところ、1A/cm²の電流値のときに0.28Vの電圧が安定して得られた。本実施例により、本発明膜材による保護、補強効果、シール性、絶縁性の確保、及び強酸性を示すイオン交換膜からのフランジ等の腐食防止効果がもたらされていることが示される。

【0029】実施例4

白金触媒10%担持カーボンブラック35%、PTFE65%とした他は実施例3と同様に特公昭63-19979号公報に従ってガス拡散電極を用意した。この膜の片面から、白金触媒50%担持カーボンブラックをイオン交換樹脂のアルコール溶液に分散させてインク状にした液を塗布して、一部の白金カーボン及びイオン交換樹脂がガス拡散電極中に含浸された皮膜を形成させた電極（電極D）を用意した。

【0030】これとは別に、実施例3で使用したのと同じ本発明の膜材をリング状に切り出し、電極D/本発明膜材/フッ素系イオン交換膜/本発明膜材/電極Dの順に実施例3と同様に同心円状に配置し、ホットプレスにより接合して高分子固体電解質タイプ燃料電池を作製した。これを実施例3と同様に作動させたところ、1A/cm²の電流値の時0.33Vの電圧が得られた。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、フッ素系イオン交換膜に対し強固に接合し得る膜材が提供される。従来においては、前記したような化学メッキ法により電極接合体を形成する場合、メッキしたくない部分にシリコンまたはフッ素ゴム材を用いて膜の両側からはさみつけてメッキ浴液に接触させるような処理が必要であったが、本発明

の膜材を用いる場合、このレジスト材（マスキング材）の役割も兼ねることが出来る。

【0032】フッ素系高分子固体電解質の膜面の所要部分に、本発明の膜材を接合した電解質膜は、必要な前処理を行った後メッキ液に浸漬するだけでメッキ処理を行うことが出来、量産性に優れている。フッ素系イオン交換膜自体は、一般にスルホン酸基の様な強酸性のものであり、金属等と接触することにより腐食の問題が発生したが、本発明の膜材はガスケット材やイオン交換膜材及び電極材に対して不活性であり、この様な問題を防止することが出来る。

【0033】また、フッ素系イオン交換膜自体は強度的に弱く、ガスケットの挟み込みによる機械的な破損や電気化学装置の局所的発熱による破損が生じ易いという問題があったが、本発明の膜材は、この様な問題に対して、熱的、機械的補強効果を有する。以上の様に、本発明の膜材は、フッ素系高分子固体電解質のシール兼補強膜材として極めて有効なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で作製した水電解槽の断面図である。

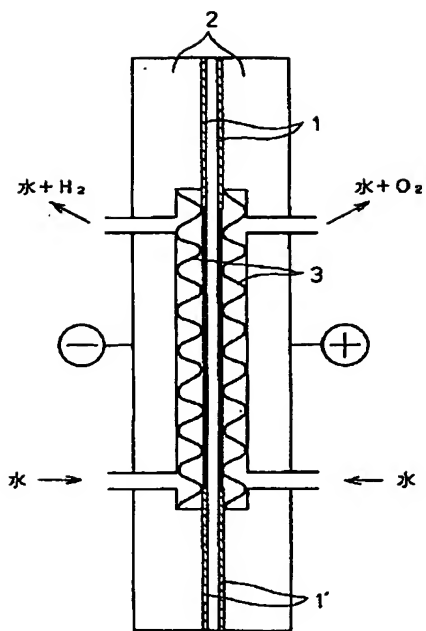
【図2】実施例3で作製した燃料電池の断面図である。

【図3】従来例の燃料電池の断面図である。

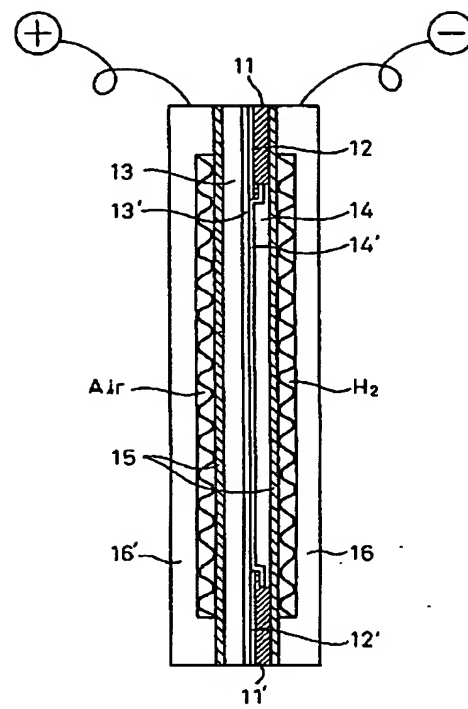
【符号の説明】

- 1, 1' …本発明の膜材
- 2 …SUS製セル枠
- 3 …白金チタン製給電体
- 11, 11' …本発明の膜材
- 12, 12' …本発明の膜材に含まれる高分子固体電解質層
- 13, 13' …空気極ガス拡散電極及びその表面の高分子固体電解質層
- 14, 14' …水素極ガス拡散電極及びその表面の高分子固体電解質層
- 15 …電極集電体
- 16 …セパレータ板

【図 1】



【図 2】



【図 3】

